

CLIPPEDIMAGE= JP402050966A  
PAT-NO: JP402050966A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02050966 A  
TITLE: PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE

PUBN-DATE: February 20, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
HISAMUNE, YOSHIAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NEC CORP	N/A

APPL-NO: JP63200489  
APPL-DATE: August 10, 1988

INT-CL\_(IPC): C23C016/40; C23C016/48 ; H01L021/31  
US-CL-CURRENT: 438/662

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce the title semiconductor device by introducing a raw gas and O<sub>3</sub> into a reaction furnace, projecting UV to cause a photochemical reaction, and thereby forming a dense insulating film having high moisture resistance on the surface of a material to be treated by chemical vapor growth.

CONSTITUTION: Gaseous O<sub>2</sub> is converted to O<sub>3</sub> by an ozonizer 113. Meanwhile, tetraethoxysilane, etc., and trimethyl phosphate, etc., are evaporated respectively by evaporators 114 and 115, and the vapors are supplied along with a carrier gas such as N<sub>2</sub>. The raw gases and O<sub>3</sub> are introduced into the reaction furnace 101 from a gaseous reactant inlet pipe 107. A sample 102 arranged on a susceptor 103 is heated to &le;about 400&deg;C by a heater 104 in the furnace 101, and UV is projected from a low-pressure mercury lamp 105 through a light irradiation window 106. As a result, the raw gas reacts photochemically with O<sub>3</sub>, and a dense insulating film of SiO<sub>2</sub>, etc., having high humidity resistance is grown at a high rate and a low temp. on the surface of the sample 102 held at a relatively low temp.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-50966

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)2月20日

C 23 C 16/40  
16/48  
H 01 L 21/318722-4K  
8722-4K  
B 6824-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑯ 特 願 昭63-200489

⑰ 出 願 昭63(1988)8月10日

⑱ 発 明 者 久 宗 義 明 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

PTO 2002-4064

S.T.I.C. Translations Branch

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体装置の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

原料ガスとオゾン(O<sub>3</sub>)とを反応炉内に導入し、かつ該反応炉内に紫外線を照射して、該原料ガスとオゾンとを光化学反応させることにより、該反応炉内に設置された被処理物表面に絶縁膜を化学気相成長する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は半導体装置の製造方法に関し、特に半導体集積回路の多層配線層間絶縁膜、表面保護膜等に用いられるシリコン酸化膜、シリコン酸化窒化膜等の絶縁膜の形成方法に関する。

〔従来の技術〕

半導体集積回路の微細化、高集積化が進むにつれて、半導体製造工程(プロセスの)低温度化、低損傷化が求められている。従来、半導体基板上に形成する絶縁膜や半導体基板上に多層金属配線を形成した半導体集積回路の層間膜を構成する絶縁膜を基板損傷なく低温度で形成する技術の1つに、反応ガスに紫外線を照射し反応ガスを光分解して基板上に薄膜を形成する。光化学気相成長法(光CVD)がある。例えば、反応ガスとしてモノシラン(SiH<sub>4</sub>)およびアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用いれば、シリコン窒化膜の形成が行える。また、反応ガスとしてモノシランと酸素(O<sub>2</sub>)を用いれば、シリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)の形成が可能である(例えば、半導体集積回路技術第30回シンポジウム講演論文集111~116頁、1986年7月)。

また、絶縁膜を基板損傷なく低温度で形成する他の技術として、SiH<sub>4</sub>あるいはテトラエトキシシラン(TEOS: Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)をオゾン(O<sub>3</sub>)と反応させる化学気相成長(CVD)を

用いてSiO<sub>2</sub>膜を形成する方法がある(例えば、DENKI KAGAKU 45巻654-659頁、1977年)。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述した光CVDによる絶縁膜の形成方法では、通常光源として用いられるランプ(例えば、低圧水銀ランプ、重水銀ランプ等)の出力が小さく反応ガスの光分解効率が低いため、成長速度が小さく工業的産産技術に適さないという欠点がある。例えば、200~400℃における最大成膜速度は、SiH<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>とを原料にしてシリコン窒化膜(SiN)を成長する場合約10nm/min、SiH<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>とを原料にしてSiO<sub>2</sub>膜を形成する場合約25nm/minと極めて小さい。

また、SiH<sub>4</sub>あるいはTEOSをO<sub>2</sub>により分解しSiO<sub>2</sub>膜の形成を行なうCVD法では、成膜反応が熱反応のみで行われるため、成膜反応に光化学反応も関与する光CVD法に比べ、形成されたSiO<sub>2</sub>膜は緻密性、耐湿性に劣る。例えば、

- 3 -

気相成長装置を用いることが好ましい。

〔実施例〕

次に、本発明について図面を参照して説明する。

第1図は本発明の一実施例を説明するための化学気相成長装置の概略図である。101は反応炉、102は試料、103は試料102を設置するサセプター、104は試料102を加熱するヒータ、105は光源である低圧水銀ランプ、106は低圧水銀ランプ105からの紫外線を反応炉101内に導入する合成石英製の光照射窓、107は反応ガス導入管、108は反応ガス排気管である。また、109は酸素ガス供給管、110は窒素ガス供給管、111はバルブ、112は流量計である。113はオゾン発生器であり、酸素ガス供給管109から導入された酸素(O<sub>2</sub>)はオゾン(O<sub>3</sub>)に変換され、反応ガス導入管107に送られる。また、114はテトラエトキシシラン(TEOS)の入ったエバポレータ、115はリンを含んだ有機化合物トリメチルフォスフィート(TMP)の入ったエバポレータであり、窒素ガ

- 5 -

300℃で形成されたSiO<sub>2</sub>膜を比べた場合、SiH<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>とを原料に用いて光CVD法で形成されたSiO<sub>2</sub>膜は密度2.24g/cm<sup>3</sup>、1%フッ酸に対するエッチング速度は8nm/minであるのに対し、TEOSをO<sub>2</sub>により分解し化学気相成長したSiO<sub>2</sub>膜は密度2.18g/cm<sup>3</sup>、1%フッ酸に対するエッチング速度64nm/minとなる。すなわち、TEOSをO<sub>2</sub>により分解し化学気相成長したSiO<sub>2</sub>膜は膜の緻密性が著しく低い。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の半導体装置の製造方法は原料ガスとオゾンとを反応炉内に導入し、かつ反応炉内に紫外線を照射して原料ガスとオゾンとを光化学反応させることにより、反応炉内に設置された被処理物表面に絶縁膜を化学気相成長する工程を有している。

また、上記薄膜形成を実現するためには、紫外線を放射する光源およびオゾン生成するオゾン発生器を有し、かつ反応炉内に紫外線を導入するための光照射窓が反応炉壁に備えられている化学

- 4 -

ス供給管110からの窒素(N<sub>2</sub>)をキャリアガスとして、それぞれTEOS、TMPを反応ガス導入管107へ送り込み、O<sub>2</sub>と混合後、反応炉101内へ導入される。116は配管を加熱するためのヒータであり、TEOSおよびTMPが配管内において折出することを防ぐ役割をする。

このような化学気相成長装置の反応炉101の中に、ヒータ104により加熱した試料102を置き、O<sub>2</sub>とTEOSの光化学反応によりシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を形成することができる。この場合、化学的に活性なオゾンを用いているため、常圧および減圧いずれの圧力下においても、400℃以下の低温で充分高速なSiO<sub>2</sub>成長を行うことができる。しかも、膜成長を紫外線照射下において行っているため、400℃以下の低温でも緻密な膜形成が行える。例えば、300℃の常圧下において、(1)オゾン発生器を停止(OFF)し、低圧水銀ランプにより紫外線を照射(ON)した場合(O<sub>2</sub>とTEOSとの光CVD)、(2)オゾン発生器を作動(ON)し、低圧水銀ランプを停

- 6 -

止(OFF)した場合(O<sub>2</sub>とTEOSとの熱CVD)、および(3)オゾン発生器をONし、低圧水銀ランプもONした場合(本実施例の薄膜成長法)、の各々についてSiO<sub>2</sub>膜成長を行いその成膜特性を比べると、表1に示すように、本実施例の薄膜成長法である(3)の場合が最も成長速度が大きく、かつ膜のエッチング速度が低い(膜の緻密性が高い)。

O<sub>2</sub>とTEOSの他にドーピングガスとしてTMPを添加するとリンドーブのSiO<sub>2</sub>膜(PSG膜)を成長することが可能である。

表 1

(成膜温度: 300℃)

	成 膜 法		成長速度 (nm/min)	エッチング速度 (nm/min)
	オゾン発生器	低圧水銀ランプ		
(1)	OFF	ON	10	10
(2)	ON	OFF	120	64
(3)	ON	ON	180	7
(4)	OFF	OFF	0 (膜成長無)	—

- 7 -

により生成されたラジカルが光反応し膜成長が行われるためである。

そして、さらに(4)原料ガスとして、窒素を含んだ有機シラン、例えばビスジターシャリブトキシアミノシランイミド[(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>SiNH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NH等を用いれば、SiON膜が形成できる。

第2図は上述した薄膜形成法により成長したシリコン酸化窒化膜(SiON膜)を半導体集積回路の保護膜に適用した場合の断面図であり、本発明の他の実施例を説明するためのものである。201はICチップ、202はICチップ201を搭載したアイランド、203はリード、204はICチップ201上に形成されたAlパッド部、205はAlパッド204とリード203を結ぶボンディングワイヤ、206はICチップ201上に形成された素子を保護するため、前述した一実施例と同様の薄膜形成法により成長したSiON膜である。SiON膜の成長は、ビスジターシャリブトキシアミノシランイミドを原料とし、第1図に示した化学気相成長装置を用いて成

- 9 -

上記においては、原料ガスとして有機シランTEOSを用いてSiO<sub>2</sub>膜の成長を示した。しかし、原料ガスとしてはTEOSに限定される訳ではなく、以下の材料を用いて無機絶縁膜を形成できる。

すなわち、(1)原料ガスとして、有機シラン、例えばジアセトキシジターシャリブトキシシラン((AcO)<sub>2</sub>Si(OtBu)<sub>2</sub>, DADBS)、テトラメチルシクロテトラシラン((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SiO)<sub>4</sub>, TMCTS)等を用いて、SiO<sub>2</sub>膜を形成できる。

また、(2)原料ガスとして、無機シラン、例えばモノシラン(SiH<sub>4</sub>)、ジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、トリシラン(Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)等を用いてSiO<sub>2</sub>膜を形成できる。

さらに、(3)原料ガスとして、有機シランまたは無機シランとアンモニアガスを用い、シリコン酸化窒化膜(SiON膜)を形成できる。これは、成膜時に照射する紫外光がアンモニアを分解し、かつO<sub>2</sub>と有機シランまたは無機シランとの反応

- 8 -

長温度380℃で行った。207はパッケージを構成する樹脂である。

第3図に、このようにして製造した半導体デバイス(第2図)について耐湿性試験を行った結果を示す。試料として、(1)第2図の保護膜206を成長しない半導体デバイス、(3)保護膜206に本実施例の薄膜形成法により成長したSiON膜(膜厚1μm)を用いたデバイス、(2)保護膜206にプラズマCVDにより形成したSiN膜(膜厚1μm)を用いた半導体デバイスの3種類各々50個ずつについて調べた。耐湿性試験は、150℃、2気圧の水蒸気釜に試料を入れ不良数を調べるPCT(プレッシャー・クッカー・テスト)を行った。本実施例の薄膜形成法により成長したSiON膜を用いた半導体デバイスは、耐湿性において、プラズマCVDにより形成されたSiN膜より優れていることがわかる。本実施例で示した保護膜206の形成は、プラズマを用いないため、成膜時に基板損傷を与えない。このため基板損傷に敏感な化合物半導体等の保護膜として広く用い

- 10 -

ることができるという利点がある。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明は、原料ガスとオゾンとを反応炉内に導入し、かつ反応炉内に紫外線を照射して、原料ガスとオゾンとを光化学反応させることにより、反応炉内に設置された被処理物表面に緻密かつ耐湿性の高い絶縁膜を高い速度で低温成長できる効果がある。

……酸素ガス供給管、111……バルブ、112……流量計、113……オゾン発生器、114……エバポレータ、115……エバポレータ、116……ヒータ（配管加熱）、201……ICチップ、202……アイランド、203……リード、204……Alパッド部、205……ボンディングワイヤ、206……SiON膜（保護膜）、207……樹脂。

代理人 弁理士 内 原 晋

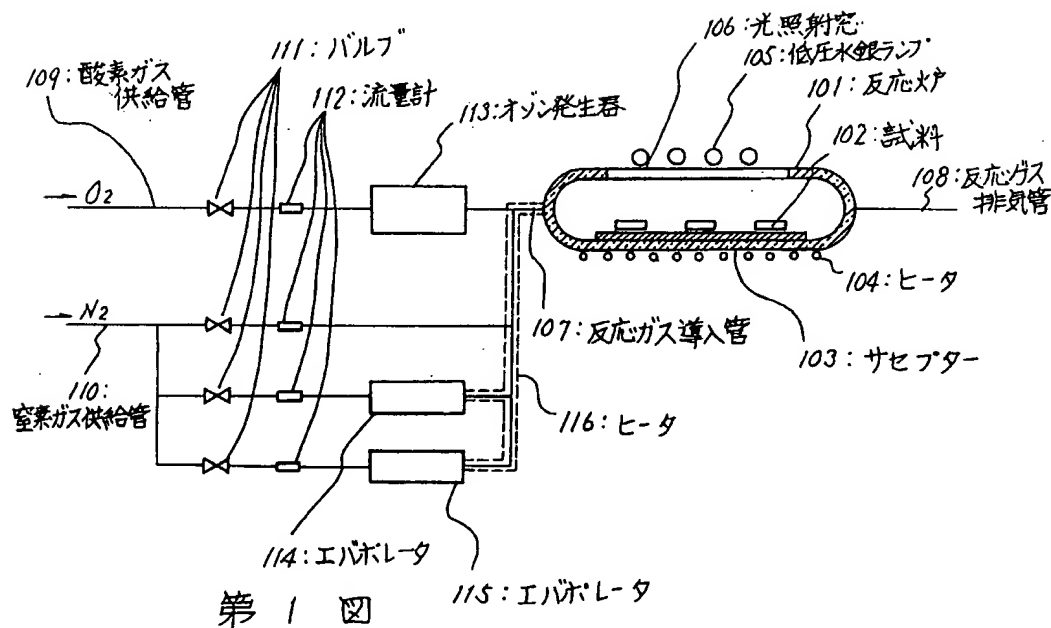
4. 図面の簡単な説明

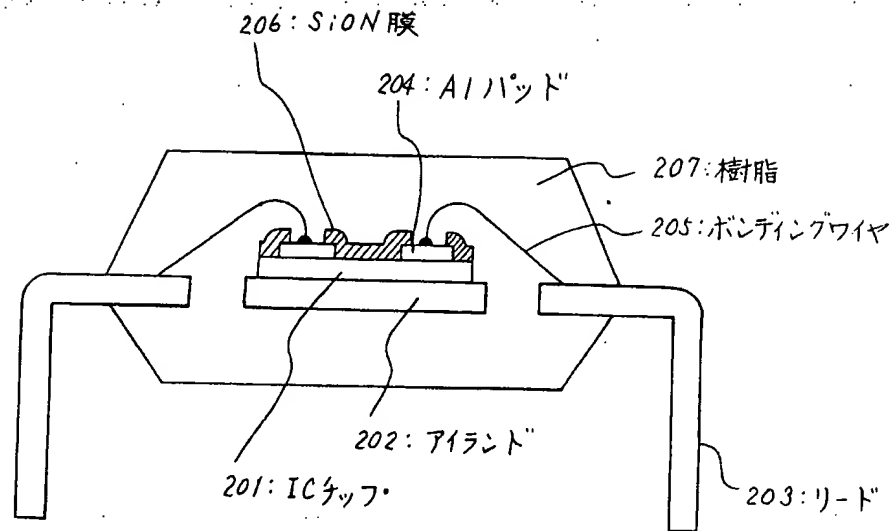
第1図は本発明の一実施例を説明するための化学気相成長装置の概略図、第2図は本発明の他の実施例を説明するための断面図、第3図は本発明の効果を示すための信頼性試験の結果を示す図である。

101……反応炉、102……試料（被処理物）、103……サセプター、104……ヒータ、105……低圧水銀ランプ、106……光照射窓、107……反応ガス導入管、108……反応ガス排気管、109……酸素ガス供給管、110……窒素ガス供給管、111……バルブ、112……流量計、113……オゾン発生器、114……エバポレータ、115……エバポレータ、116……ヒータ（配管加熱）。

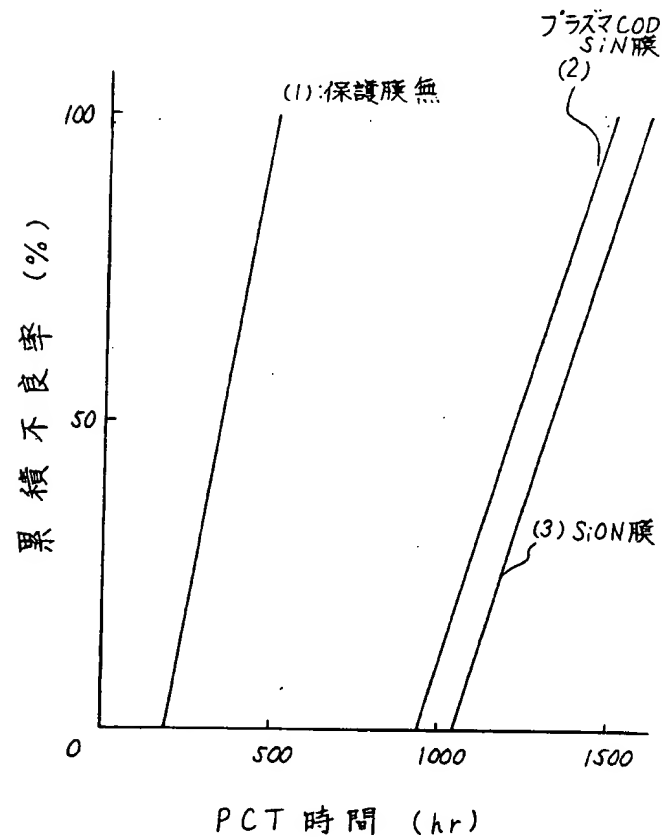
- 11 -

- 12 -





第 2 図



第 3 図